

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-082777

(43)Date of publication of application : 16.03.1992

(51)Int.Cl.

B41N 5/26

(21)Application number : 02-197048

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.1990

(72)Inventor : HIBINO TAKESHI
FUKUI SATOSHI
ARAI YASUHIRO
YOSHIDA YOSHIO

(54) THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To eliminate color fading, or enhance color development which takes place during the preservation of a thermal recording image and improve suitability to offset printing by limiting the surface physical property value P (difference between the surface tension between a solid and a linseed oil and that between a solid and water) of a protecting layer on a thermal recording material to 40 dyne/cm or lower.

CONSTITUTION: It is recommended that the basic component of a protecting layer be a water-soluble polymer material and a cross-linking agent. Further, an additional component, e.g. pigment, waxes which are practically used in a thermal recording material of this type should be used if necessary. The water-soluble polymer material is such as polyvinyl-alcohol and acetoacetylated polyvinyl alcohol. In addition, pigments which are used as components are inorganic pigment such as calcium carbonate and clay and organic synthetic pigment such as starch granules and wheat flour. Waxes are higher fatty acids such as stearic acid and zinc stearate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-82777

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月16日

B 41 M 5/26

6956-2H B 41 M 5/18

E

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 感熱記録材料

⑮ 特 願 平2-197048

⑯ 出 願 平2(1990)7月25日

⑰ 発 明 者 日 比 野 雄 志 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社商品
研究所内

⑱ 発 明 者 福 井 聡 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社商品
研究所内

⑲ 発 明 者 荒 井 康 宏 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社中央
研究所内

⑳ 発 明 者 吉 田 芳 夫 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社中央
研究所内

㉑ 出 願 人 王子製紙株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外1名

明 細 書

1. [発明の名称]

感熱記録材料

2. [特許請求の範囲]

1. 支持体上に少なくとも1種の塩基性染料と、該塩基性染料と接触して呈色し得る顕色剤とを含有する感熱発色層を設け、その上に保護層を設けた感熱記録材料において、式

$$P = \gamma_1 \cos \theta_1 - \gamma_2 \cos \theta_2$$

θ_1 : 保護層表面の水による接触角

γ_1 : 水の表面張力

θ_2 : 保護層表面のアマニ油による接触角

γ_2 : アマニ油の表面張力

で示されるPの値を40dyne/cm以下としたことを特徴とする感熱記録材料。

2. 前記保護層が水溶性高分子物質および架橋剤を含むものから成る特許請求の範囲第1項記載の感熱記録材料。

3. [発明の詳細な説明]

[産業上の利用分野]

本発明は、感熱記録材料に関する。さらに詳細に言えば、本発明は、オフセット印刷適性にすぐれ、かつ感熱記録画像の保存中に発生する退色または発色を改善した感熱記録材料に関する。

[従来の技術]

紙、合成紙、フィルムなどを支持体として用い、熱時発色する感熱発色層を形成せしめた記録材料として感熱記録材料が知られている。感熱記録材料(シート)は、通常無色または淡色のロイコ染料などの発色性物質と該発色性物質を熱時発色せしめる顕色性物質、例えばホウ酸、シュウ酸、酒石酸などの酸性物質またはナフトール、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、カテコール、レゾルシンなどのフェノール性物質などを接着剤、更には必要に応じて炭酸カルシウム、クレーなどの顔料、ワックス類、消泡剤などの添加剤と共に適当な溶剤を用いて感熱発色層形成液と成し、該液を紙などの支持体上に塗布、乾燥して製造される。このようにして得られた感熱記録材料は、電卓、医療計測機器、ファクシミリ、自動券

壳機、CD/ATMなどにおける記録用として広範囲に使用されている。

しかし、従来この種の感熱記録材料は、発色部、未発色部とも保存安定性に欠点がある。すなわち、感熱層表面にポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのプラスチックが接触すると、プラスチック中に含まれている可塑剤や安定剤、添加剤などにより発色部が退色したり、未発色部が、発色しなくなったりする。例えばプラスチック消しゴムを感熱層表面に数時間放置しておいたり、感熱記録材料をポリ塩化ビニル製のカバンに入れて長時間カバンに直接触れる状態で保存したりすると、発色画像が消えてしまう。また指紋による消色、蛍光ペンによる消色などの不都合もある。未発色部は、アルコールやトルエン、酢酸エチルなどの有機溶剤により容易に発色するため、保存中に有機溶剤を誤って滴下したり、有機溶剤の蒸気に暴露されたりすると未発色部が発色し、記録画像との区別がつかなくなる。有機溶剤を含む接着剤の使用も、未発色部の発色が起るため使用を避け

る必要があり不便である。

保存安定性を改良するため感熱記録層表面に保護層を設けることは例えば特開昭56-126193号、特開昭59-232893号、特開昭60-99696号など数多くの提案がなされている。こうした保護層は、例えばポリ塩化ビニルのフィルムと直接接触する場合、フィルム中に含まれている可塑剤の感熱発色層への浸透を抑制し、発色部分が消色するのを防ぐのに極めて有効である。またサラダオイルなどの油分の浸透も保護層により抑制でき、油分による消色を防ぐことができる。これまでなされた提案の多くは保護層に必要とされる基本的な性質、例えば、

(1) 未発色部を発色させたり、発色部を退色させる傾向のある有機溶剤や可塑剤、油などのような物質の感熱層への浸透を防ぐこと（以下この性質を耐油性という）。

(2) 水が付着した場合でも、保護層皮膜の溶解が起らず、水によるブロッキングなどの問題が発生しないこと。

(3) 保護層の影響による印字濃度の低下が少ないこと。

(4) 加熱印字に際し、サーマルヘッドへのステイキング、ガス付着およびヘッドの摩耗が起きないこと。

を満足させようとするものであり、特公平2-2439号にみられるように保護層を2層以上に分割することによりこうした性質をバランスさせようとする試みもなされている。

しかしながら、従来提案された上記のような保護層ではオフセット印刷適性に対しての配慮が全くなされておらず、オフセット印刷時の水幅が狭く、極めて印刷しづらいものであった。

（発明が解決しようとする課題）

本発明は保護層としての前記4項目の機能をもたせた上に、すぐれたオフセット印刷適性を有する感熱記録材料を提供することにある。

（課題を解決するための手段）

本発明者らは、課題を解決するために、保護層を構成する接着剤、顔料、ワックス類、その他の

種類、その配合比、塗工量などについて詳細に実験をくりかえし研究を続けた結果、保護層に必要な上記4項目の特性を満足させかつオフセット印刷適性をも満足させるためには、保護層を形成した場合、その保護層における、式

$$P = \tau_1 \cos \theta_1 - \tau_2 \cos \theta_2 \quad (1)$$

（式中 θ_1 は保護層表面の水による接触角、 θ_2 は保護層表面のアマニ油による接触角、 τ_1 は水の表面張力、 τ_2 はアマニ油の表面張力を示す。）で示されるPの値を40dyne/cm以下とすることが必要であることを見出し本発明を完成させるに至った。

本発明者らは、以前、保護層表面の水による接触角を45°以上にすることにより、すぐれたオフセット印刷適性を有する感熱記録材料を提供できることを見出し、特許出願を行なった（特願平2-117289号参照）。

しかし、本発明者らがさらに鋭意研究を重ねたところ、保護層表面のインキのぬれ性がオフセット印刷に重要であることを見出し、水とインキの

ぬれ性を調節することにより、さらにすぐれたオフセット印刷適性を付与できることがわかった。

JIS K3211 で定義されているように、接触角とは液体が固体面上にあるとき、液面と固体面のなす角のうち液体を含む角をいい、表面張力とは液体表面の単位面積当りの自由エネルギーをいう。

保護層表面に微小な液滴をおいた時に働く力と接触角との関係を第1図により説明する。

第1図において、力のつり合いがとれている状態を表わす式としてYoungの式が知られている。

(例えば、杉田和之、表面(表面談話会・コロイド懇話会)、vol 24、p371-380 (1986年))

$$\gamma_{lc} \cos \theta = \gamma_{sc} - \gamma_{sl} \quad (2)$$

γ_{sl} は固体-液体間の界面張力、 γ_{lc} は液体の表面張力、 γ_{sc} は固体の表面張力を示し、 θ は液体と固体の接触角である。

本発明者らは、すぐれたオフセット印刷適性を得るための条件について研究を重ね、上記Youngの式を利用し、感熱記録材料の保護層の表面物性を研究した。かかる研究を進めるにあたっては、

らし、アamani油は固体表面をぬらしにくい。

すなわち、 P は油と水の水平方向の力の差を表しており、紙の油と水に対する受容性を示すパラメータと考えてよい。

次に P と印刷水負けの関係を知るため印刷水負け試験を行った。印刷水負け試験は、明製作所製RIテスターを用い、インキ練りローラーでインキと水を練りインキを乳化させた後、印刷試験を行なった。印刷水負け評価は、印刷物の濃度を測定することにより行なった。濃度が高い程、良好にインキが紙に転移することを示し、印刷時の水負けが良好な紙である。

第2図は P と印刷水負けの関係を試験した結果を示すグラフである。第2図により P の値が小さい程水負けが良好なのがわかる。 P の値が40dyne/cm以上である保護層は水負け現象が発生しやすい。そして、オフセット印刷時の印刷条件の幅が狭くなり印刷しづらいものとなる。すなわち、 P の値が40dyne/cm以上では印刷業界でいわれる水幅が狭いという状態となり、印刷時、非画像部の

アamani油がその表面張力がほぼ印刷インキと同じであることから、印刷インキに代えて使用することが適切な液体と考え、固体表面と水及び印刷インキの代りとしてのアamani油との関係を研究することとし、接触角測定にはアamani油を使用した。

水の表面張力を γ_1 、固体との接触角を θ_1 、固体-水間の界面張力を γ_{sl1} とした時に(2)式より以下の式が成立する。

$$\gamma_1 \cos \theta_1 = \gamma_{sc} - \gamma_{sl1} \quad (3)$$

同様にアamani油の表面張力を γ_2 、固体との接触角を θ_2 、固体-アamani油間の界面張力を γ_{sl2} とした時には以下の式が成立する。

$$\gamma_2 \cos \theta_2 = \gamma_{sc} - \gamma_{sl2} \quad (4)$$

(3)式と(4)式の差より、 P は固体-アamani油間の界面張力 γ_{sl2} と固体-水間の界面張力 γ_{sl1} の差となる。すなわち、

$$\begin{aligned} P &= \gamma_1 \cos \theta_1 - \gamma_2 \cos \theta_2 \\ &= (\gamma_{sc} - \gamma_{sl1}) - (\gamma_{sc} - \gamma_{sl2}) \\ &= \gamma_{sl2} - \gamma_{sl1} \end{aligned} \quad (5)$$

P の値が大きい時には、水は固体表面をよくぬ

印刷地汚れを抑えるために湿し水供給量を多くすると、乳化インキによる水負け現象が容易に発生しやすくなってしまい、画像部の濃度ムラや網点形状の再現性不良が起こる。このような状態は耐油性を向上させるために通常行なわれるような塗膜の空隙を少なくしかつ親水性のある官能基(ヒドロキシル基、カルボキシル基など)を多く導入した保護層において起りやすい。このため、湿し水供給量を少なめにせざるを得ないが、湿し水供給量を少なめにして、オフセット印刷機を運転することは熟練を要し、少なすぎると地汚れの発生、多すぎると水負けの発生があり、非常に印刷しづらい状態となる。オフセット印刷用紙として、通常、使用される上質紙や、コート紙では、紙の吸油性や吸水性を高めることによりこの水負けを発生させない工夫をしている。しかし、感熱記録材料の保護層に從來から知られているその様な手段を用いると耐油性が著しく悪くなり実用的でない。そのため、他の手段で水負けを発生させない工夫をしなければならない。

保護層のPが40dyne/cm以上の場合、同量の湿し水で水負け現象が発生しやすい理由は、紙面にのった水と紙面との親和力が強く、紙面にのったインキと紙面との親和力が弱いため、インキが水と置換されなくなったためであると理解できる。インキが水と混在し、いわゆる乳化インキとなった状態は例えば印刷雑誌1989 (vol.72) 5 p28-p32 に記述されているように、インキ表面に水が存在する状態であり好ましいものではない。

以上詳細に説明したところから明かなように、本発明者らはPを40dyne/cm以下とすることにより保護層に必要な特性を満足ししかもオフセット印刷適性を満足させることを知った。

さらに、本発明者らは保護層中に水溶性高分子物質および架橋剤を含む場合はオフセット印刷性の外耐油性、耐水性が向上し、その性質がさらにすぐれたものになることを見出した。

すなわち保護層の基本的な成分は、水溶性高分子物質及び架橋剤とすることが好ましく、必要に応じ、更にこの種の感熱記録材料に慣用される添

共重合体、アクリル酸エステル系樹脂などを使用する。

架橋剤としては、メラミン、エポキシ、グリオキザール、ジメチロールウレア、ポリアルデヒド、ジルコニウム塩、イソシアナート、アジリジンなどをあげることができる。

この外の成分として使用するもののうち、顔料は、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、ケイ酸アルミニウム、シリカ、水酸化アルミニウムなどの無機顔料、でんぷん粒、小麦粉、シリコン樹脂、尿素・ホルマリン樹脂、フェノール樹脂、メラミン・ホルマリン樹脂、エポキシ樹脂、グアナミン・ホルマリン樹脂、ポリスチレン樹脂などを用いた有機合成顔料などが使用できる。

ワックス類としては、ステアリン酸などの高級脂肪酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ベヘニン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウムなどの高級脂肪酸金属塩、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸

加成分、例えば、顔料、ワックス類等を併用する。このようにして保護層表面のPを40dyne/cm以下となるように各材料の種類、配合比を選択すればよい。例えばアルキル基やフェニル基などの疎水基を分子中にもった材料を選択することはこのような保護層を得るため効果的であるが、基本的にはトライアンドエラーを繰り返してPの値を40dyne/cm以下とするほかない。これにより材料、配合比、塗工量を決定することが必要である。

本発明の保護層に用いられる水溶性高分子物質としては、ポリビニルアルコール、アセトアセチル化ポリビニルアルコール、カルボキシル変性ポリビニルアルコールなどの変性ポリビニルアルコール、デンプン、変性デンプン、カゼイン、ゼラチン、にかわ、ポリアミド、ポリアクリルアミド、アラビアゴム、カルボキシメチロールセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、スチレン・無水マレイン酸共重合体およびそのアルカリ塩、イソブチレン・無水マレイン酸共重合体、およびそのアルカリ塩、スチレン・ブタジエ

アミドなどの高級脂肪酸アミド、およびそのメチロール化物、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、カルナバロウ、マイクロクリスタリンワックスなどが使用できる。

本発明において、その他の感熱記録材料の構成に関しては従来のいかなるものでもよい。

例えば、感熱発色層に含有させる塩基性染料としては、3,3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリドなどのトリアルメタン系染料、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3'-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、などが挙げられる。

顕色剤は温度の上昇によって液化、ないし溶解する性質を有し、かつ上記塩基性染料と接触して

呈色させる性質を有する物であればよい。代表的な具体例としては4-tert-ブチルフェノール、4-アセチルフェノール、4-tert-オクチルフェノール、4,4'-sec-ブチリデンジフェノール、4-フェニルフェノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、ハイドロキノン、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルサルファイド、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸-sec-ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸フェニル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸トリル、4-ヒドロキシ安息香酸クロロフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル

ルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・ブタジエン共重合体エマルジョンなどを全固形分の2乃至40重量%、好ましくは5~25重量%使用する。塗液中には必要に応じて各種の助剤を添加することは差支えない。例えば、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステル・ナトリウム塩、脂肪酸金属塩などの分散剤、その他消泡剤、蛍光染料、着色染料などはいずれも添加できる。

感熱発色層をさらに白くしたりするために顔料を併用してもよい。例えばクレー、タルク、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイソウ土、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化亜鉛などの無機顔料、尿素・ホルマリン、フェノール、エポキシ、メラミン、グアナミン・ホルマリン樹脂を用いた有機顔料などを用いることができ

などのフェノール性化合物、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、トリクロル安息香酸、テレフタル酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-tert-ブチルサリチル酸、3-ベンジルサリチル酸、3-(α -メチルベンジル)サリチル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸などの芳香族カルボン酸、およびこれらフェノール性化合物、芳香族カルボン酸と例えば亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウムなどの多価金属との塩などの有機酸性物質などが挙げられる。

本発明の感熱記録材料において、感熱発色層をその上に形成する支持体材料は格別限定されるものではない。例えば、紙、顔料塗工紙、合成繊維紙、合成樹脂フィルムなどを適宜使用することができる。一般には紙が好ましい。

感熱発色層形成塗液を調製するにあたっては、水を分散媒体として使用し、ボールミル、アトライター、サンドグラインダーなどの粉碎機により染料、呈色剤を分散し塗液とする。かかる塗液中には、結合剤としてデンプン類、ヒドロキシエチ

る。

発色後の退色を防止するために保存性向上剤を添加することも何ら差支えない。このような保存性向上剤としてはフェノール系の化合物が有効であり、例えば1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5- ϵ -ブチルフェニル)ブタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシル)ブタン、1,1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5- ϵ -ブチルフェニル)ブタン、4,4'-(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール、4,4'-(1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスフェノール、4,4'-(1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスフェノールなどを挙げるができる。

ワックス類としては、ステアリン酸などの高級脂肪酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ベヘニン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウムなどの高級脂肪酸金属塩、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、メチロール化脂

肪酸アミド、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、カルナバロウ、マイクロクリスタリンワックスなどを挙げることができる。

感熱記録材料の感度を向上するための増感剤としては例えばパラベンジルビフェニル、ジベンジルテレフタレート、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニル、シュウ酸ジベンジル、アジピン酸ジ-*o*-クロルベンジル、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、シュウ酸ジ-*p*-クロルベンジル、シュウ酸ジ-*p*-メチルベンジルなどを使用できる。

本発明の感熱記録材料において、記録層および保護層の形成方法は特に限定されない。例えば塗液を塗布する方法としてはエアナイフコーター、ブレードコーターなど適当な塗布装置を用いることができる。

感熱発色層は、一般に乾燥重量で2~12g/m²の範囲となるように形成する。

保護層は、乾燥重量で0.2g/m²~6g/m²の範囲となるように形成することが望ましい。裏面か

ジフェノール	40重量部
ポリビニルアルコール10%液	20重量部
水	40重量部

③ 増感剤分散液Cの調製

シュウ酸ジ- <i>p</i> -メチルベンジル	40重量部
ポリビニルアルコール10%液	20重量部
水	40重量部

上記A~C液の調製用組成物をサンドグラインダーで平均粒径0.5μmまで別個に粉砕した。

④ 顔料分散液Dの調製

軽質炭酸カルシウム (ブリリアント15, 白石工業社製)	40重量部
ヘキサメタリン酸ソーダ0.7%溶液	60重量部

この組成物をカウレス分散機で分散した。

さらに分散物E、F液として、20%ステアリン酸亜鉛分散物、20%ステアリン酸アミド分散物を用意した。

また結着剤として10%ポリビニルアルコール水溶液を用いた。

これらの分散物および結着剤を用いて乾燥後の

らの油や溶剤、可塑剤の浸透を抑えたり、カールコントロールのためにバック層を設けることもでき、この場合、本発明の保護層と同様の特性をもたせることでバック層についてもオフセット印刷適性にすぐれたものとすることができる。

さらに、必要に応じて感熱発色層の下にアンダーコート層を設けるなどの公知の諸種の変形をすることは何ら差支えない。

〔実施例〕

以下に本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

感熱発色層の形成

① 塩基性染料分散液Aの調製

3-ジ- <i>n</i> -ブチルアミノ-6- メチル-7-フェニルアミノ フルオラン	40重量部
ポリビニルアルコール10%液	20重量部
水	40重量部

② 顕色剤分散液Bの調製

4,4'-イソプロピリデン

重量比率が

A : B : C : D : E : F : ポリビニルアルコール = 10 : 20 : 20 : 30 : 5 : 5 : 10

となるように配合し、塗液を作成した。

この塗液を50g/m²の原紙に乾燥後塗布量が7g/m²となるように塗布し乾燥することによって原紙支持体上に感熱発色層を形成した。

保護層の形成

接着剤として、ポリビニルアルコール(日本合成樹脂、NL-05ケン化度98.5以上)スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、顔料としてカオリナイトクレー(UW-90 EMC社製)、シリカ(ミズカシルP527、水沢化学製)、架橋剤としてジメチロール尿素、グリオキサール、さらにワックス類としてステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アミド、パラフィンワックスを用いて、配合比を第1表のように変化させ、乾燥後の重量が3g/m²となるように保護層を塗布し、スーパーカレンダー掛けを行なった。

その時の各材料の配合比率、耐油性、耐水性、

印刷水負け試験結果およびPの値を第1表に示す。
配合比率は乾燥重量比であらわす。

アマニ油および水による接触角は協和界面科学
機製Face Contact-Angle Meterを用いた。

大気中の水の表面張力は、文献値73dyne/cmを使用
した。(Landolt-Börnstein Tabellen(1956))
大気中のアマニ油の表面張力は、市販の表面張力
測定装置、協和界面科学機製 Face Surface Ten-
siometerを用いて垂直板法にて測定して得た値、
33dyne/cmを使用した。

印刷水負け試験は、明製作所製R1テスターを
用い、インキは東華色索ベストキュアRNC・紅
でインキ0.25gに水0.5ccを加え、インキ練りロ
ーラーで1分間インキと水を練りインキを乳化さ
せた後印刷試験を行い、その印刷物の濃度をマク
ベス社製RD-914型濃度計で測定することにより印
刷水負け評価を行なった。濃度が高い程、良好に
インキが紙に転移したことを示し、印刷時の水負
けが良好な紙である。濃度は0.5以上は良好にイ
ンキが紙に転移したことを、0.45以上 0.5未満は

インキの転移程度がやや不十分であるが実用上問
題ないと判断できるレベルであることを、0.45未
満はインキの転移が適切に行なわれなかったこと
を示す。

耐油性は、感熱記録紙を加熱発色させ、市販の
サラダ油を塗布してその消色具合を評価した。○
は消色が少なく問題ないと判断できるレベルであ
ることを、×は消色が激しく、実用的でないとい
判断できるレベルを示す。

耐水性は、水を滴下後、指ではげしくこすり、
塗膜の剥れの程度を観察することにより評価した。
○は塗膜の剥れがなかったことを、×は剥れが発
生したことを示す。

第1表より本発明による保護層表面のPが40
dyne/cm以下であり、保護層に水溶性高分子物質
および架橋剤を含む感熱記録材料は耐油性が良好
で印刷時の水負けが良好なことがわかる。

(発明の効果)

本発明により、感熱記録画像の保存中に発生す
る退色または発色が改善され、しかもすぐれたオフ
セット印刷適性を有する感熱記録材料の提供を
可能とした。

4. (図面の簡単な説明)

第1図は本発明における保護層表面の表面張力
と接触面との関係を説明するための説明図であり、
第2図はPと印刷水負けとの関係を試験した結果
を示すグラフである。

特許出願人 王子製紙株式会社

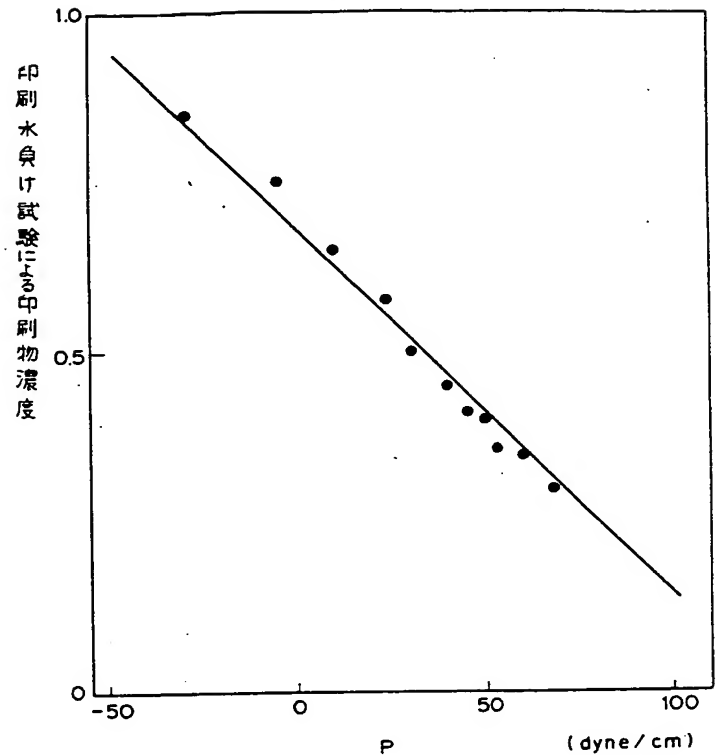
代理人 弁理士 湯 浅 泰

(外1名)

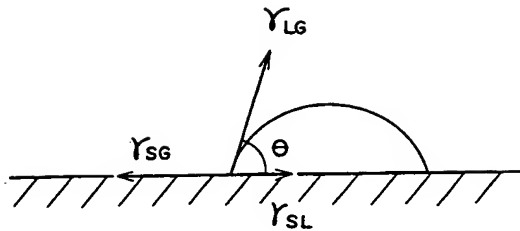
第 1 表

実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
30 15 25 5 2.5 2.5 10 10 5	30 45 10 5 5 5 10	10 20 45 5 2.5 2.5 7.5 5 5	30 40 5 2.5 7.5 5 5 5	30 10 45 5 5 5 5 5	10 35 10 5 5 10 5 5	15 58 2 5 5 5 5	15 70 5 5 5 5	15 58 5 5 5 5
P (dyne/cm) 印刷水負け試験 (濃度) 耐油性 耐水性	23 0.58 ○ ○	30 0.50 ○ ○	40 0.45 ○ ○	25 0.56 × ○	45 0.38 ○ ○	68 0.30 ○ ○	60 0.33 × ×	43 0.44 × ×

第2図



第1図



手続補正書

平成2年9月7日

特許庁長官 植松 敏 殿



1. 事件の表示

平成2年特許願第197048号

2. 発明の名称

感熱記録材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所

名称 王子製紙株式会社

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビル206区

電話(270)-6641~6

氏名 (2770) 井理士 湯 浅 恭 三



5. 補正の対象

明細書の〔発明の詳細な説明〕の欄

方式
審査

6. 補正の内容

1. 明細書第18ページ第8行「シクロヘキシル」を「シクロヘキシルフェニル」と補正する。
2. 同第25ページ第1表において、比較例3、及び比較例4の耐油性が「×」となっているのを、それぞれ「○」と補正する。

以上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.